(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報（Ａ）**　(11)特許出願公開番号

特開平9－118807

(43)公開日　平成９年(1997)５月６日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ		技術表示箇所
Ｃ０８Ｌ　63/00	ＮＫＡ		Ｃ０８Ｌ　63/00	ＮＫＡ	
Ｃ０８Ｋ　3/30	ＮＫＷ		Ｃ０８Ｋ　3/30	ＮＫＷ	
Ｃ０８Ｌ　79/08	ＬＲＣ		Ｃ０８Ｌ　79/08	ＬＲＣ	
// Ｃ０８Ｇ　73/10	ＮＴＦ		Ｃ０８Ｇ　73/10	ＮＴＦ	

審査請求　未請求　請求項の数２　ＯＬ　（全 14 頁）

(21)出願番号　特願平8－217047

(22)出願日　平成８年(1996)８月19日

(31)優先権主張番号　特願平7－213417

(32)優先日　平７(1995)８月22日

(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）

(71)出願人　000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市西本町１丁目12番32号

(72)発明者　石川　賊治
千葉県市原市五井南海岸８番の１　宇部興産株式会社高分子究所内

(72)発明者　安野　弘
千葉県市原市五井南海岸８番の１　宇部興産株式会社高分子研究所内

(72)発明者　中谷　政之
千葉県市原市五井南海岸８番の１　宇部興産株式会社高分子究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ポリイミドシロキサン組成物

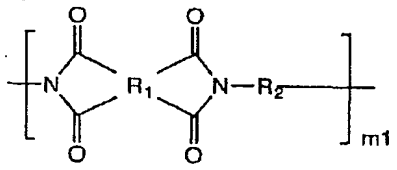
(57)【要約】

【課題】　有機溶剤に対して高い可溶性、及び保護膜を形成した場合に高い耐熱性、耐屈曲性、密着性、耐薬品性（ハンダフラックス性、耐スズメッキ液性）を有するポリイミドシロキサン組成物を提供する。

【解決手段】芳香族テトラカルボン酸成分と、ジアミノポリシロキサン、水酸基又はカルボキシル基を有する芳香族ジアミン及び場合により他の芳香族ジアミンから成る成分とを重合及びイミド化することにより得られる可溶性のポリイミドシロキサン１００重量部、エポキシ樹脂１～５０重量部及び硫酸バリウム２～１５０重量部を含有する組成物。

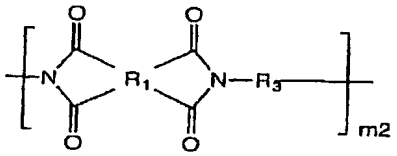
1

【特許請求の範囲】
【請求項１】（ａ）一般式（１）
【化１】



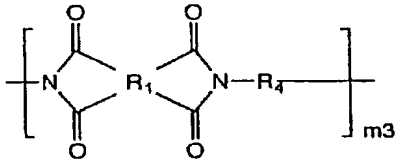
（１）

一般式（２）
【化２】



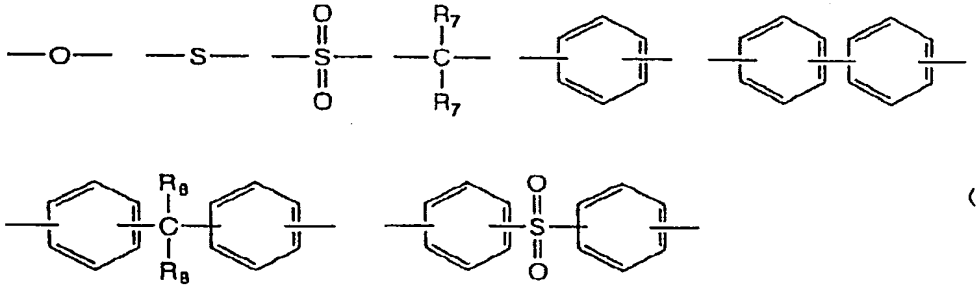
（２）

及び、一般式（３）
【化３】



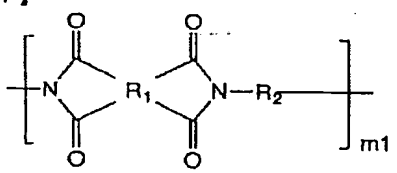
（３）

（ただし、式中のＲ１は芳香族テトラカルボン酸からテトラカルボン酸を除く４価の残基を示し、Ｒ２は一般式（４）のジアミノポリシロキサンのアミノ基を除く２価＊



（６）

で示される有機溶媒可溶性のポリイミドシロキサン１００重量部、（ｂ）エポキシ樹脂１～５０重量部及び（ｃ）硫酸バリウム２～１５０重量部を含有することを特徴とするポリイミドシロキサン組成物。
【請求項２】（ａ）一般式（１）
【化７】

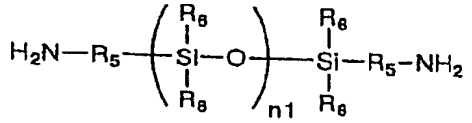


（１）

一般式（２）

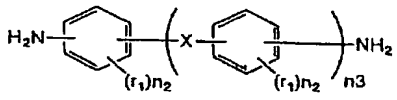
2

＊の残基を示し、Ｒ３は一般式（５）で示される芳香族ジアミン化合物よりアミノ基を除く２価の残基を示し、Ｒ４は一般式（４）及び一般式（５）で示されるジアミン化合物を除くジアミン化合物からアミノ基を除く２価の残基を示し、ｎ１は３～３０を示し、Ｒ５は２価の炭化水素基又はフェニル基を示し、Ｒ６は独立に炭素数１～３のアルキル基またはフェニル基を示し、×は直接結合又は一般式（６）で示し、ｒ１は水酸基又はカルボキシル基を示し、ｎ２は１又は２の整数を示し、ｎ３は０～３の整数を示し、Ｒ７、Ｒ８は水素、メチル基又はハロゲン化メチル基を示し、ｍ１、ｍ２及びｍ３の割合が各成分合計１００モル％中ｍ１が４５～９５モル％、ｍ２が０．５～４０モル％及びｍ３が残部である。）
一般式（４）
【化４】



（４）

一般式（５）
【化５】

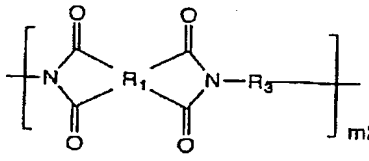


（５）

一般式（６）
【化６】

（６）

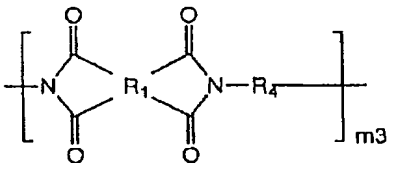
【化８】



（２）

及び、一般式（３）
【化９】

3



（３）

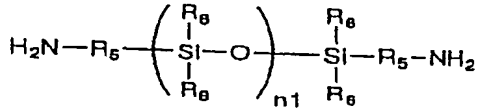
（ただし、式中のＲ１は芳香族テトラカルボン酸からテトラカルボン酸を除く４価の残基を示し、Ｒ２は一般式（４）のジアミノポリシロキサンのアミノ基を除く２価の残基を示し、Ｒ３は一般式（５）で示される芳香族ジアミン化合物よりアミノ基を除く２価の残基を示し、Ｒ４は一般式（４）及び一般式（５）で示されるジアミン化合物を除くジアミン化合物からアミノ基を除く２価の残基を示し、ｎ１は３～３０を示し、Ｒ５は２価の炭化水素基又はフェニル基を示し、Ｒ６は独立に炭素数１～３のアルキル基またはフェニル基を示し、×は直接結合又は一般式（６）で示し、ｒ１は水酸基又はカルボキシル基を示し、ｎ２は１又は２の整数を示し、ｎ３は０～３の整数を示し、Ｒ７、Ｒ８は水素、メチル基又はハロ＊

4

＊ゲン化メチル基を示し、ｍ１、ｍ２及びｍ３の割合が各成分合計１００モル％中ｍ１が４５～９５モル％、ｍ２が０．５～４０モル％及びｍ３が残部である。）

一般式（４）

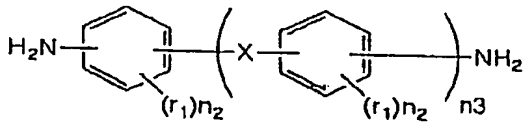
【化１０】



（４）

一般式（５）

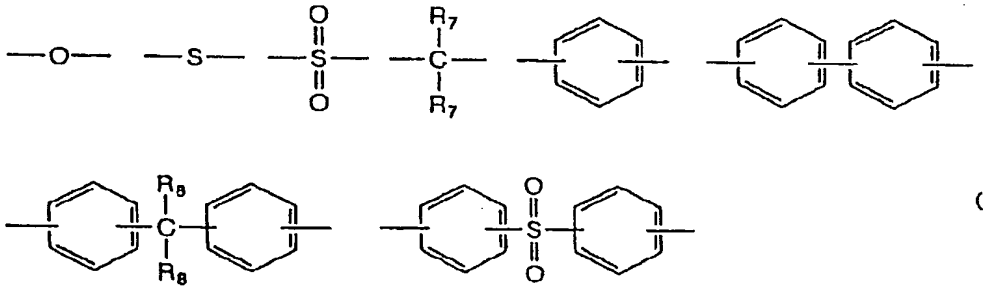
【化１１】



（５）

一般式（６）

【化１２】



（６）

で示される有機溶媒可溶性のポリイミドシロキサン１００重量部、（ｂ）エポキシ樹脂１～５０重量部及び（ｃ）硫酸バリウム２～１５０重量部を含有するポリイミドシロキサン組成物を加熱してなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】この発明は、可溶性のポリイミドシロキサン、エポキシ樹脂、及び硫酸バリウムを含有してなるポリイミドシロキサンの溶液組成物に係わるもので、その組成物は、耐熱性、密着性、耐薬品性（特に耐ハンダフラックス性、耐スズメッキ液性）及び貯蔵安定性に優れ、フレキシブル配線板上にスクリーン印刷などで保護膜の形成が可能である印刷用インキ、塗布用ワニスなどの用途に好適に使用される。

【０００２】この発明のポリイミドシロキサン組成物は、その溶液組成物をシリコンウエハー、フレキシブル配線基板などに塗布し、乾燥・硬化して保護膜を形成した場合に、実質的にカールを引き起こすことがなく、又その保護膜が優れた耐屈曲性、耐熱性（例えば、半田耐熱性）を有すると共に、基板への密着性を有し、シランカップリング剤などの密着促進剤で予め基板の前処理をする必要がなく、優れた保護膜を形成させることができる。

【０００３】

【従来の技術】従来、芳香族ポリイミド、エポキシ樹脂などを電気絶縁性の保護膜として利用することは、例えば、固体素子への絶縁膜、パッシベーション膜、半導体集積回路、フレキシブル配線板などの絶縁膜などの用途において知られている。一般に、エポキシ樹脂は硬化剤の併用が必要であり、その硬化剤に係わる保存安定性、二液調製のための作業性などの種々の問題があったり、又、前述の絶縁膜として使用した場合に、熱硬化によって形成される絶縁膜が剛直であり、柔軟性に欠け、屈曲性に劣るという問題があった。

【０００４】又、一般に芳香族ポリイミドは、有機溶媒に溶解し難いために、芳香族ポリイミドの前駆体（芳香族ポリアミック酸）の溶液として使用して、塗布膜を形成し、次いで乾燥とイミド化とを高温で長時間、加熱処理することによって、芳香族ポリイミドの保護膜を形成する必要があり、保護すべき電気又は電子部材自体が熱劣化するという問題があった。

【０００５】一方、有機溶媒に可溶性の芳香族ポリイミドは、例えば、特公昭５７－４１４９１号公報に記載されているようなビフェニルテトラカルボン酸とジアミン

5

化合物とを有機極性溶媒中で重合及びイミド化した芳香族ポリイミドが知られているが、そのポリイミドは、シリコンウェハー、ガラス板、フレキシブル基板などの基板との密着性（接着性）が充分なかったので予め基板などを密着促進剤で処理しておくなどの方法が必要であった。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、有機溶媒に対して高い溶解性を有し、保護膜を形成した場合に、高い耐熱性、非カール性、密着性を同時に有していて、しかも、エポキシ樹脂との相溶性がよく、接着剤などに悪影響を及ぼさないものであって、充分な耐熱性、耐薬品性（特に耐ハンダフラックス性、耐スズメッキ液性）、耐屈曲性を有する保護膜などを容易に形成することができるポリイミドシロキサン組成物（溶液組成物）を提供することである。

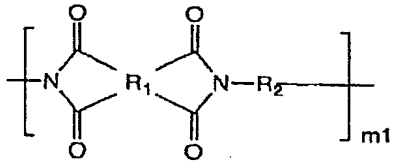
【０００７】

【課題を解決するための手段】すなわち、この発明は、

（ａ）一般式（１）

【０００８】

【化１３】

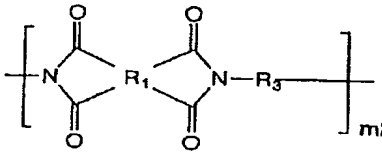


（１）

【０００９】一般式（２）

【００１０】

【化１４】

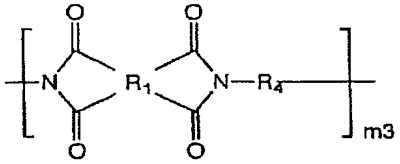


（２）

及び、一般式（３）

【００１１】

【化１５】



（３）

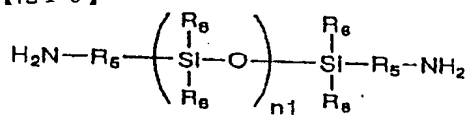
6

【００１２】（ただし、式中のＲ１は芳香族テトラカルボン酸からテトラカルボン酸を除く４価の残基を示し、Ｒ２は一般式（４）のジアミノポリシロキサンのアミノ基を除く２価の残基を示し、Ｒ３は一般式（５）で示される芳香族ジアミン化合物よりアミノ基を除く２価の残基を示し、Ｒ４は一般式（４）及び一般式（５）で示されるジアミン化合物を除くジアミン化合物からアミノ基を除く２価の残基を示し、ｎ１は３～３０を示し、Ｒ５は２価の炭化水素基又はフェニル基を示し、Ｒ６は独立に炭素数１～３のアルキル基またはフェニル基を示し、×は直接結合又は一般式（６）で示し、ｒ１は水酸基又はカルボキシル基を示し、ｎ２は１又は２の整数を示し、ｎ３は０～３の整数を示し、Ｒ７、Ｒ８は水素、メチル基又はハロゲン化メチル基を示し、ｍ１、ｍ２及びｍ３の割合が各成分合計１００モル％中ｍ１が４５～９５モル％、ｍ２が０．５～４０モル％及びｍ３が残部である。）

一般式（４）

【００１３】

【化１６】

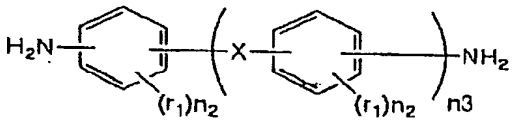


（４）

一般式（５）

【００１４】

【化１７】



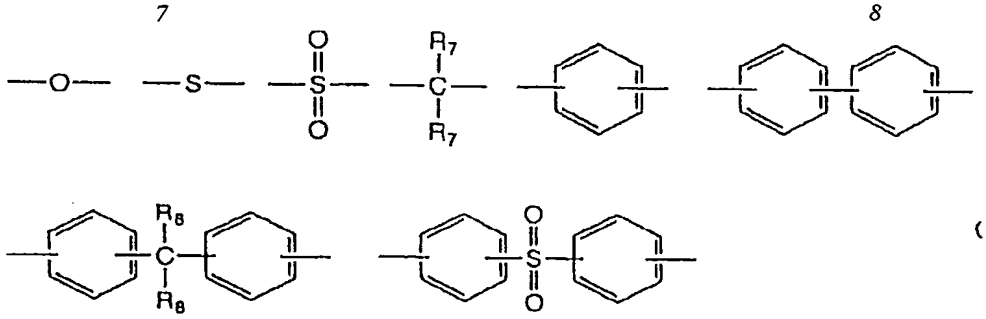
（５）

一般式（６）

【００１５】

【化１８】

7　　8



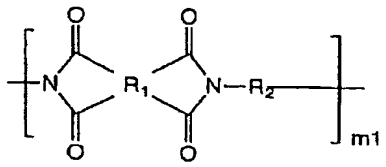
（6）

【００１６】で示される有機溶媒可溶性のポリイミドシロキサン１００重量部、（ｂ）エポキシ樹脂１～５０重量部及び（ｃ）硫酸バリウム２～１５０重量部を含有することを特徴とするポリイミドシロキサン組成物に関する。

【００１７】また、この発明は、（ａ）一般式（１）

【００１８】

【化１９】

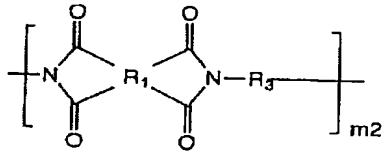


（１）

【００１９】一般式（２）

【００２０】

【化２０】

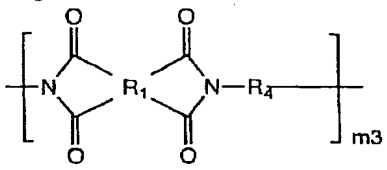


（２）

及び、一般式（３）

【００２１】

【化２１】



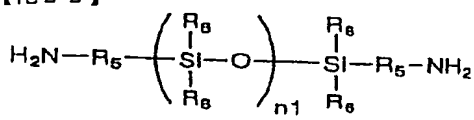
（３）

【００２２】（ただし、式中のＲ１は芳香族テトラカルボン酸からテトラカルボン酸を除く４価の残基を示し、Ｒ２は一般式（４）のジアミノポリシロキサンのアミノ基を除く２価の残基を示し、Ｒ３は一般式（５）で示される芳香族ジアミン化合物よりアミノ基を除く２価の残基を示し、Ｒ４は一般式（４）及び一般式（５）で示されるジアミン化合物を除くジアミン化合物からアミノ基を除く２価の残基を示し、ｎ１は３～３０を示し、Ｒ５は２価の炭化水素基又はフェニル基を示し、Ｒ６は独立に炭素数１～３のアルキル基またはフェニル基を示し、×は直接結合又は一般式（６）で示し、ｒ１は水酸基又はカルボキシル基を示し、ｎ２は１又は２の整数を示し、ｎ３は０～３の整数を示し、Ｒ７、Ｒ８は水素、メチル基又はハロゲン化メチル基を示し、ｍ１、ｍ２及びｍ３の割合が各成分合計１００モル％中ｍ１が４５～９５モル％、ｍ２が０．５～４０モル％及びｍ３が残部である。）

一般式（４）

【００２３】

【化２２】

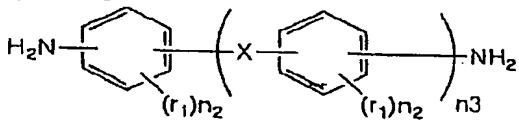


（４）

一般式（５）

【００２４】

【化２３】



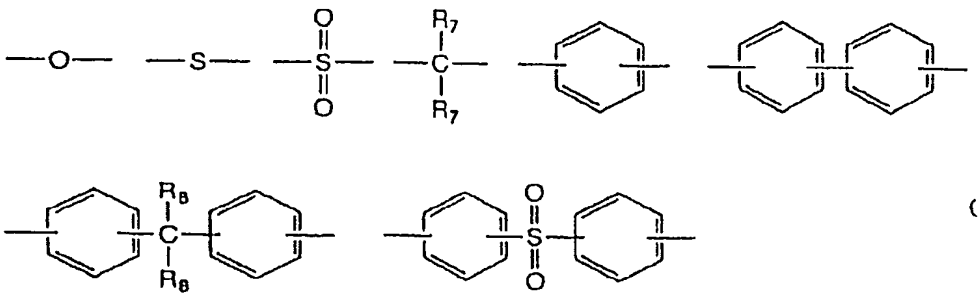
（５）

一般式（６）

【００２５】

【化２４】

9　　10



（6）

【００２６】で示される有機溶媒可溶性のポリイミドシロキサン１００重量部、（ｂ）エポキシ樹脂１～５０重量部及び（ｃ）硫酸バリウム２～１５０重量部を含有するポリイミドシロキサン組成物を加熱してなる硬化物に関する。

【００２７】この発明におけるポリイミドシロキサンは、芳香族テトラカルボン酸二無水物あるいはその誘導体（エステルなど）、前記一般式（４）で示されるジアミノポリシロキサン及び前記一般式（５）で示されるジアミン化合物から有機溶媒中、熱イミド化あるいは化学イミド化によって得ることができる。

【００２８】この発明において、芳香族テトラカルボン酸としては、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸、２，２－ビス（３，４－ベンゼンジカルボン酸）ヘキサフルオロプロパン、ピロメリット酸、１，４－ビス（３，４－ベンゼンジカルボン酸）ベンゼン、２，２－ビス〔４－（３，４－フェノキシジカルボン酸）フェニル〕プロパン、又はそれらの無水物や低級アルコールのエステル化物を、８０モル％以上、特に８５～１００モル％含有する芳香族テトラカルボン酸が使用される。これらのなかでも特に、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ジフェニルエーテルテトラカルボン酸が、前記ポリイミドシロキサンの有機溶媒に対する溶解性が優れているので好適である。

【００２９】この発明において、一般式（４）で示されるジアミノポリシロキサンとしては、式中のＲ５は２価の炭化水素基を示し炭素数が２～６、好ましくは３～５の複数のメチレン基又はフェニレン基からなる。Ｒ６は独立に炭素数１～３のメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基又はフェニル基を示し、ｎ１は３～３０、好ましくは３～２０を示す。前記ｎ１の数が小さいとカール性が高くなり好ましくなく、ｎ１の数があまり大きすぎたりすると耐薬品性が低くなったり、芳香族テトラカルボン酸成分との反応性が低下したり、得られるポリイミドシロキサンの分子量が低くなったり、有機溶媒に対する溶解性が低くなったり、他の有機化合物との相溶性が悪くなるので前記程度のものが適当である。

【００３０】ジアミノポリシロキサンの具体的化合物の例としてはα，ω－ビス（２－アミノエチル）ポリジメチルシロキサン、α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン、α，ω－ビス（４－アミノフェニル）ポリジメチルシロキサン、α，ω－ビス（４－アミノ－３－メチルフェニル）ポリジメチルシロキサン、α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリジフェニルシロキサン、α，ω－ビス（４－アミノブチル）ポリジメチルシロキサンなどが挙げられる。

【００３１】この発明において、一般式（５）で示されるジアミン化合物としては、３，５－ジアミノ安息香酸、２，４－ジアミノ安息香酸などのベンゼンカルボン酸類、３，３’－ジアミノ，４，４’－ジハイドロキシビフェニル、４，４’－ジアミノ，３，３’－ジハイドロキシビフェニル、４，４’－ジアミノ，２，２’－ジハイドロキシビフェニル、４，４’－ジアミノ，２，２’，５，５’－テトラハイドロキシビフェニルなどのヒドロキシビフェニル化合物類、３，３’－ジアミノ，４，４’－ジカルボキシビフェニル、４，４’－ジアミノ，３，３’－ジカルボキシビフェニル、４，４’－ジアミノ，２，２’－ジカルボキシビフェニル、４，４’－ジアミノ，２，２’，５，５’－テトラカルボキシビフェニルなどのカルボキシビフェニル化合物類、３，３’－ジアミノ，４，４’－ジハイドロキシジフェニルメタン、４，４’－ジアミノ，３，３’－ジハイドロキシジフェニルメタン、４，４’－ジアミノ，２，２’－ジハイドロキシジフェニルメタン、２，２－ビス〔３－アミノ，４－ハイドロキシフェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－アミノ，３－ハイドロキシフェニル〕プロパン、２，２－ビス〔３－アミノ，４－ハイドロキシフェニル〕ヘキサフルオロプロパン、４，４’－ジアミノ，２，２’，５，５’－テトラハイドロキシジフェニルメタンなどのヒドロキシジフェニルアルカン化合物類、３，３’－ジアミノ，４，４’－ジカルボキシジフェニルメタン、４，４’－ジアミノ，３，３’－ジカルボキシジフェニルメタン、４，４’－ジアミノ，２，２’－ジカルボキシジフェニルメタン、２，２－ビス〔３－アミノ、４、－カルボキシフェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－アミノ，３－カルボキシフェニル〕プロパン、２，２－ビス〔３－アミノ，４－カルボキシ

11

フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、4，4’－ジアミノ，2，2’，5，5’－テトラカルボキシビフェニルなどのカルボキシジフェニルアルカン化合物類、3，3’－ジアミノ，4，4’－ジハイドロキシジフェニルエーテル、4，4’－ジアミノ，3，3’－ジハイドロキシジフェニルエーテル、4，4’－ジアミノ，2，2’－ジハイドロキシジフェニルエーテル、4，4’－ジアミノ，2，2’，5，5’－テトラハイドロキシジフェニルエーテルなどのヒドロキシジフェニルエーテル化合物類、3，3’－ジアミノ，4，4’－ジカルボキシジフェニルエーテル、4，4’－ジアミノ，3，3’－ジカルボキシジフェニルエーテル、4，4’－ジアミノ，2，2’－ジカルボキシジフェニルエーテル、4，4’－ジアミノ，2，2’，5，5’－テトラカルボキシジフェニルエーテルなどのカルボキシジフェニルエーテル化合物類、3，3’－ジアミノ，4，4’－ジハイドロキシジフェニルスルホン、4，4’－ジアミノ，3，3’－ジハイドロキシジフェニルスルホン、4，4’－ジアミノ、2、2’－ジハイドロキシジフェニルスルホン、4，4’－ジアミノ，2，2’，5，5’－テトラハイドロキシジフェニルスルホンなどのヒドロキシジフェニルスルホン化合物類、3，3’－ジアミノ，4，4’－ジカルボキシジフェニルスルホン、4，4’－ジアミノ，3，3’－ジカルボキシジフェニルスルホン、4，4’－ジアミノ，2，2’－ジカルボキシジフェニルスルホン、4，4’－ジアミノ，2，2’，5，5’－テトラカルボキシジフェニルスルホンなどのカルボキシジフェニルスルホン化合物類、2，2－ビス〔4－（4－アミノ，3－ハイドロキシフェノキシ）フェニル〕プロパンなどのビス（ハイドロキシフェノキシフェニル）アルカン化合物類、2，2－ビス〔4－（4－アミノ，3－カルボキシフェノキシ）フェニル〕プロパンなどのビス（カルボキシフェノキシフェニル）アルカン化合物類、4，4’－ビス（4－アミノ，3－ハイドロキシフェノキシ）ビフェニルなどのビス（ハイドロキシフェノキシ）ビフェニル化合物類、4，4’－ビス（4－アミノ，3－カルボキシフェノキシ）ビフェニルなどのビス（カルボキシフェノキシ）ビフェニル化合物類、2，2－ビス〔4－（4－アミノ，3－ハイドロキシフェノキシ）フェニル〕スルホンなどのビス（ハイドロキシフェノキシフェニル）スルホン化合物類、2，2－ビス〔4－（4－アミノ，3－カルボキシフェノキシ）フェニル〕スルホンなどのビス（カルボキシフェノキシフェニル）スルホン化合物類などを挙げることができる。

【００３２】この発明において一般式（３）に示されるＲ４は一般式（４）及び一般式（５）で示されるジアミン化合物を除くジアミン化合物（H_2 Ｎ－Ｒ４－ＮH_2）よりアミノ基を除いた２価の残基を示す。このジアミン化合物（H_2 Ｎ－Ｒ４－ＮH_2）としては１，４－ジアミノベンゼン、１，３－ジアミノベンゼン、２，

12

４－ジアミノトルエン、１，４－ジアミノ，２，５－ジハロゲノベンゼンなどのベンゼン１個を含むジアミン類、ビス（４－アミノフェニル）エーテル、ビス（３－アミノフェニル）エーテル、ビス（４－アミノフェニル）スルホン、ビス（３－アミノフェニル）スルホン、ビス（４－アミノフェニル）メタン、ビス（３－アミノフェニル）メタン、ビス（４－アミノフェニル）スルフィド、ビス（３－アミノフェニル）スルフィド、２，２－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－アミノフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ｏ－ジアニシジン、ｏ－トリジン、トリジンスルホン酸類などのベンゼン２個を含むジアミン類、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェニル）ベンゼン、１，４－ビス（３－アミノフェニル）ベンゼン、α，α’－ビス（４－アミノフェニル）－１，４－ジイソプロピルベンゼン、α，α’－ビス（４－アミノフェニル）－１，３－ジイソプロピルベンゼンなどのベンゼン３個を含むジアミン類、２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、４，４’－（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、５，１０－ビス（４－アミノフェニル）アントラセンなどのベンゼン４個以上を含むジアミン類などのジアミン化合物が挙げられる。ヘキサメチレンジアミン、ジアミノドデカンなど脂肪族ジアミン化合物を上記ジアミンと共に使用することができる。

【００３３】この発明において、ポリイミドシロキサン成分中の一般式（１）、一般式（２）と一般式（３）のユニットの割合は、それぞれ４５～９５モル％、０．５～４０モル％及び残部、好ましくはそれぞれ４５～９５モル％、１～４０モル％、０～５０モル％、更に好ましくはそれぞれ４５～９５モル％、５～３５モル％、０～４５モル％の割合で使用される。いずれかの成分が多すぎたり、少なすぎたりしてこれらの範囲をはずれると得られるポリイミドシロキサンの有機溶媒に対する溶解性が低下したり、他の有機化合物との相溶性が悪くなったり、耐熱性が低下するので適当でない。

【００３４】この発明におけるポリイミドシロキサンは、例えば次の方法で得られる。

（１）芳香族テトラカルボン酸成分とジアミノポリシロキサン及び芳香族ジアミンのジアミン成分とを、略等モル使用し、有機極性溶媒中で連続的に１５～２５０℃で重合及びイミド化させてポリイミドシロキサンを得る方法。

【００３５】（２）ジアミン成分を分けて、まず芳香族テトラカルボン酸成分の過剰量とジアミノポリシロキサ

ンとを有機極性溶媒中で１５～２５０℃で重合、イミド化させて、平均重合度１～１０程度の末端に酸又は酸無水物基を有するイミドシロキサンオリゴマーを調製し、別に芳香族テトラカルボン酸成分と過剰量の芳香族ジアミンとを有機極性溶媒中で１５～２５０℃で重合、イミド化させて、平均重合度１～１０程度の末端にアミノ基を有するイミドオリゴマーを調製し、次いでこの両者を、酸成分とジアミン成分とが略等モルになるように混合して１５～６０℃で反応させて、さらに１３０～２５０℃に昇温してブロックタイプのポリイミドシロキサンを得る方法。

【００３６】（３）芳香族テトラカルボン酸成分とジアミノポリシロキサン及び芳香族ジアミンのジアミン成分とを、略等モル使用し、有機極性溶媒中でまず２０～８０℃で重合させて一度ポリアミック酸を得た後に、イミド化してポリイミドシロキサンを得る方法などがある。

【００３７】上記ポリイミドシロキサンを得る際に使用される有機極性溶媒としては、含窒素系溶媒、例えばＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、Ｎ－メチルカプロラクタムなど，硫黄原子を含有する溶媒、例えばジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ヘキサメチルスルホルアミドなど，フェノール系溶媒、例えばクレゾール、フェノール、キシレノールなど，ジグライム系溶媒例えばジエチレングリコール　ジメチルエーテル（ジグライム）、トリエチレングリコール　ジメチルエーテル（トリグライム）、テトラグライムなど、酸素原子を分子内に有する溶媒、例えばアセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ジオキサン、テトラヒドロフランなど，その他ピリジン、テトラメチル尿素などを挙げることができる。また必要に応じてベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒やソルベントナフサ、ベンゾニトリルなど他の有機溶媒を併用してもよい。

【００３８】この発明において、ポリイミドシロキサンは、前記（１）～（３）などいずれの方法で得られたものを使用してもよいが、できるだけ高分子量で、イミド化率が高く、有機極性溶媒に少なくとも３重量％以上、好ましくは５～６０重量％、特に５～５５％程度の高濃度で溶解させることができるもので、２５℃の溶液粘度（Ｅ型回転粘度計）が０．０１～１０，０００ポイズ、特に０．１～１，０００ポイズであることが好ましい。

【００３９】ポリイミドシロキサンのイミド化率は、９０％以上、特に９５％以上が好ましく、分子量の目安としての対数粘度（測定濃度：０．５ｇ／１００ミリリットル、溶媒：N-メチル-2- ピロリドン、測定温度：３０℃）が、０．０５～３、好ましくは０．１～２であるものがよい。

【００４０】この発明において使用するエポキシ樹脂（以下単にエポキシと略記することもある。）としては、エポキシ当量が１００～１０００程度であって、分子量が３００～５０００程度である液状又は固体状のエポキシ樹脂が好ましい。例えば、ビスフェノールＡ型やビスフェノールＦ型のエポキシ樹脂（油化シェル製：エピコート８０６、エピコート８２５など）、３官能以上のエポキシ樹脂（油化シェル製：エピコート１５２、エピコート１５４、エピコート１８０シリーズ、エピコート１５７シリーズ、エピコート１０３２シリーズ、チバガイギー製：ＭＴ０１６３など）などを挙げることができる。

【００４１】この発明において、エポキシ樹脂の使用量は、ポリイミドシロキサン１００重量部に対して、１～５０重量部、好ましくは５～４０重量部である。使用量が、余り多すぎたり、少なすぎると組成物がゲル化したり、硬化後に耐熱性、耐薬品性が悪くなるので上記範囲が好ましい。

【００４２】エポキシ樹脂と共にヒドラジド類、イミダゾール類などのエポキシ樹脂の硬化を促進する添加成分を使用してもよい。

【００４３】この発明において使用する硫酸バリウムとしては、どのような大きさ、形態のものでもよいが、平均粒子径が０．１～２５μｍのもの（例えば、堺化学工業株式会社製のＢ－３０、Ｂ－５４など）が好ましい。この範囲外のものを使用すると得られる塗膜が屈曲したときに亀裂が発生したり、折り曲げ部が白化したりするので好ましくない。

【００４４】この発明において、硫酸バリウムの使用量は、ポリイミドシロキサン１００重量部に対して、２～１５０重量部、好ましくは５～１５０重量部、さらに好ましくは１０～１００重量部、その中でも特に好ましくは１５～８０重量部である。使用量が、余り多すぎたり、余り少なすぎると塗膜の折り曲げによりクラックが発生したり、耐熱性、銅箔変色性が悪くなるので上記範囲が好ましい。

【００４５】また、シリコン系の増粘度成分、例えば日本アエロジル製：アエロジル（微粉状シリカ）等をポリイミドシロキサン１００重量部に対して好ましくは１～５０重量部、特に５～４０重量部添加することが好ましい。

【００４６】この発明において、ポリイミドシロキサンの溶液組成物は、ポリイミドシロキサン、エポキシ樹脂、及び硫酸バリウム各所定量を均一に、撹拌・混合することによって容易に得ることができる。混合する際、適当な有機溶媒中で混合し、ポリイミドシロキサンの溶液組成物にすることができる。溶媒に溶解させた溶液組成物にするにあたっては、混合後行ってもよい。ポリイ

15

ミドシロキサンは、ポリイミドシロキサンの重合溶液をそのままでも、又その重合溶液を適当な有機溶媒で希釈したものであってもよい。有機溶媒としては、前記ポリイミドシロキサンを得る際に使用できる有機極性溶媒を挙げることができるが、沸点１４０℃以上のものがよく、例えば沸点１８０℃以上、特に２００℃以上である有機溶媒（例えばメチルトリグライムなど）を使用すると、溶媒の蒸発による散逸が極めて減少するので、保存安定性がよくなるので最適である。

【００４７】上記ポリイミドシロキサンの溶液組成物の濃度は、５～６０重量%、好ましくは５～５５重量%、そのなかでも特に１０～５５重量%が適当であり、上記溶液粘度は、０．０１～１００００ポイズ、好ましくは０．１～１０００ポイズであることが作業性や溶液物性、その保護膜特性上などから適当である。

【００４８】この発明のポリイミドシロキサン組成物から形成された保護膜は、優れた機械強度、電気絶縁性を保持していると共に、耐熱性及び耐薬品性（耐ハンダフラックス性、耐スズメッキ液性）も高いので種々の電気又は電子部品（特にフレキシブル配線板）の表面保護膜や層間絶縁膜などとして好適に使用できる。被覆すべき対象物（フレキシブル回路板、半導体など）の表面に、常温又は加温下、回転塗布機、ディスペンサー又は印刷機などを使用する塗布方法で均一な厚さに塗布し、前記溶液組成物からなる塗布膜を形成し、次いでその塗布膜を５０℃以上、好ましくは約１１０℃以上、特に１２０～１８０℃程度の温度で乾燥させることにより、固化膜（保護膜、厚さ：約０．５～５００μm程度）を形成することができる。

【００４９】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、この発明を説明する。各例において測定、評価は次の方法で行った。

【００５０】以下の各例で使用した化合物をその略号と共に以下に示す。

ａ－ＢＰＤＡ：２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

ＢＴＤＡ：３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

ＰＭＤＡ：ピロメリット酸二無水物

ＥＴＤＡ：３，３’，４，４’－ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物

ＤＳＤＡ：３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物

６ＦＤＡ：２，２－ビス（３，４－ベンゼンジカルボン酸無水物）ヘキサフルオロプロパン

ＰＳＩ：α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン

ＤＡＢＡ：３，５－ジアミノ安息香酸

ＨＡＢ：３，３’－ジハイドロキシ－４，４’－ジアミノビフェニル

16

ＭＢＡＡ：ビス（３－カルボキシ，４－アミノフェニル）メタン

ＭＢＨＡ：ビス（３－ハイドロキシ，４－アミノフェニル）メタン

ＦＦ：２，２－ビス（４－ハイドロキシ，３－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン

ＤＡＤＥ：４，４’－ジアミノジフェニルエーテル

ＴＰＥＱ：１，４－（４－アミノフェノキシ）ベンゼン

ＢＡＰＰ：２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン

ＴＧ：トリグライム

ＮＭＰ：Ｎ－メチル－２－ピロリドン

【００５１】〔対数粘度（ηｉｎｈ）の測定〕ポリイミドシロキサン反応液の対数粘度（ηｉｎｈ）は、次式によって表すことが出来る。

ηｉｎｈ＝ｌｎ（ｔ／ｔ０）／ｃ

但し、ｔは測定溶液のキャノンフェンスケ粘度計における標線間の通過時間（秒）、ｔ０は純溶媒のキャノンフェンスケ粘度計における標線間の通過時間（秒）、ｃはポリイミドシロキサン固形物の濃度（ｇ／１００ｍｌ溶媒）を表す。粘度の測定は、３０℃、Ｎ－メチル－２－ピロリドン溶媒を用いて、ポリイミドシロキサン固形物濃度０．５ｇ／１００ｍｌで行った。

【００５２】〔平均粒子径の測定方法〕硫酸バリウムの平均粒子径は電子顕微鏡観察により求めた。

使用した硫酸バリウムは堺化学工業製：Ｂ－３０（平均粒子径：０．３μｍ）、同社製Ｂ－５４（平均粒子径：１．２μｍ）である。

【００５３】〔ハンダ（半田）耐熱性の測定方法〕厚さ３５μｍの電解銅箔の光沢面に厚さ５０μｍのポリイミド製スペーサーをのせ、ポリイミドシロキサン混合物（組成物）を流延し、８０℃で３０分、１６０℃で６０分加熱乾燥を行い、ポリイミドシロキサン混合物の保護膜を形成した。ポリイミドシロキサン保護膜を形成した銅箔を３×３ｃｍに切断し、保護膜上にロジン系フラックス（サンワ化学工業製：ＳＵＮＦＬＵＸ　ＳＦ－２７０）を塗布した後、２６０℃の溶融半田浴に３０秒間保護膜面を接触させ、冷却後、保護膜のふくれの有無を観察し、評価した。

○：全くふくれなし、△：僅かにふくれあり、×：ふくれあり

【００５４】〔銅箔変色性の測定方法〕厚さ３５μｍの電解銅箔の光沢面に厚さ７５μｍのポリイミド製スペーサーを使用して、ポリイミドシロキサン混合物（組成物）を流延し、８０℃で３０分、１６０℃で６０分加熱乾燥を行った。５～４０μｍの不均一な厚みを持ったポリイミドシロキサン混合物の保護膜を形成した銅箔を２×１０ｃｍの大きさに切断し、７０℃に加熱したスズメッキ浴（シプレイ・ファーイースト株式会社ティンポジ

17

ットＬＴ－３４）に５分間浸漬した。その後、７０℃以上の熱水で５分間洗浄を行い乾燥させた。５～４０μｍの厚さを持ったポリイミドシロキサン保護膜を形成した側の銅箔上に一部変色する部分が認められた。変色部分の保護膜の厚さが２０μｍ未満の場合を○、保護膜厚さ２０μｍ以上の場合を×と判定した。

【００５５】〔密着性〕厚さ３５μｍの電解銅箔の粗面又は厚さ７５μｍのポリイミドフィルム上にスペーサー等を使用して、ポリイミドシロキサンの混合物（組成物）を流延し、８０℃で３０分、１５０℃で６０分加熱乾燥を行い、ポリイミドシロキサンの混合物の膜厚が２０～３０μｍの保護膜を形成した。保護膜にＪＩＳ　Ｄ　０２０２に準じて１ｍｍ幅の切り込みを入れ、１００個の碁盤目を形成した後、その上に粘着テープを粘着させ、粘着テープを剥がすことにより、剥離しない碁盤目の数の割合を％で示した。

【００５６】〔屈曲性〕厚さ７５μｍのポリイミドフィルム上にスペーサー等を使用し、ポリイミドシロキサンの混合物（組成物）を流延して、８０℃で３０分、１５０℃で６０分加熱乾燥を行い、ポリイミドシロキサンの混合物の膜厚が２０～３０μｍの保護膜を形成した。保護膜面が外側になるようにポリイミドフィルムを折り曲げ、折り曲げ部の山を５０倍の顕微鏡で観察し亀裂の有無を判定した。

○：全く亀裂なし、△：折り曲げ部白化、×：亀裂あり

【００５７】〔ポリイミドシロキサンの製造〕

参考例１

容量２０リットルのガラス製フラスコに、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物　２９４．２２ｇ、トリグライム　７００ｇを仕込み、室温で撹拌しながら溶解した後、α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン（信越シリコン製、Ｘ－２２－１６１ＡＳ、ｎ＝９）　６０５．３０ｇとトリグライム　１８５ｇを加えて均一に溶解させ、窒素雰囲気下に、１８５℃に加熱してこの温度を維持しながら４時間重合した。次いで反応液を室温に戻してして撹拌しながら２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン　６２．２０ｇと３，５－ジアミノ安息香酸　２３．０５ｇ及びトリグライム５０９ｇを加えた後、反応温度を１８５℃にあげて更に４時間反応させてポリイミドシロキサン溶液を製造した。このイミドシロキサンは濃度が４０．５重量％、溶液粘度が２１ポイズであった。又、このようにして得られたポリイミドシロキサンは、収率が９９％、分子量の目安として対数粘度が０．２３であり、イミド化率が実質的に１００％であった。

18

【００５８】参考例２

容量５００ｍｌのガラス製フラスコに、ａ－ＢＰＤＡ４４．１ｇ（１５０ミリモル）、トリグライム１００ｇを仕込み、窒素雰囲気下、１８０℃で撹拌加熱した。α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン（アミノ当量３７０、ｎ＝７．６）７７．７ｇ、トリグライム５０ｇを加え、１８０℃で６０分間加熱した。さらにこの反応溶液にＤＡＢＡ３．４ｇ、ＢＡＰＰ９．２ｇ、及びトリグライム３６ｇを加え１８０℃で６時間加熱撹拌した後、濾過を行った。得られたポリイミドシロキサン反応溶は、イミドシロキサン固形分濃度が４１重量％、ηｉｎｈ　０．２８、溶液粘度　４０ポイズの均一な溶液であった。イミド化率は実質的に１００％であった。

【００５９】参考例３～３１

表１及び表６に示した酸二無水物とジアミン成分とを使用した以外は参考例２と同様にして表１に示したポリイミドシロキサン反応液を得た。参考例２１だけは１０００ｍｌのガラス容器を用いて行った。

【００６０】実施例１

ガラス製容器に、参考例１で得たポリイミドシロキサン溶液１００ｇ、エポキシ樹脂（油化シェル社製、エピコート１５７Ｓ－７０）　７．２０ｇと硫酸バリウム２０．０ｇ（堺化学工業社製：Ｂ－３０、平均粒子径０．３μｍ）とを仕込み、室温（２５℃）で、２時間撹拌して、均一に溶解させたポリイミドシロキサンの溶液組成物（溶液粘度：１２０ポイズ）を得た。この溶液組成物を用いて上記の半田耐熱性、銅箔変色性、屈曲性、密着性をそれぞれ測定した。この溶液組成物は、１週間室温に放置しても、均一な溶液の状態・粘度を保持していた。結果を表２に示す。

【００６１】実施例２～４３

表２、表３及び表７に示す種類と量のポリイミドシロキサン反応液、エポキシ樹脂、硫酸バリウムを使用した以外は実施例１と同様にして、ポリイミドシロキサンの溶液組成物を製造した。それぞれ上記の半田耐熱性、銅箔変色性、屈曲性、密着性を測定した。結果を表２、表３及び表７に示す。

【００６２】比較例１～３８

表４、表５及び表８に示す種類と量の各成分を使用した以外は実施例１と同様にして、ポリイミドシロキサンの溶液組成物を製造した。それぞれ上記の半田耐熱性、銅箔変色性、屈曲性、密着性を測定した。結果を表４、表５及び表８に示す。

【００６３】

【表１】

19 20

表1

参考例	テトラカルボン酸成分 種類	(ミリモル)	種類	(ミリモル)	ジアミン成分 [H_2N-R_2-NH_2] 種類	アミノ当量	[η]	(g)	(ミリモル)	ジアミン成分 [H_2N-R_3-NH_2] 種類	(ミリモル)	ジアミン成分 [H_2N-R_4-NH_2] 種類	(ミリモル)	溶媒 TG (g)	NMP (g)	ポリイミドシロキサン反応液 ηinh	ポリマー濃度 (wt%)	溶液粘度 (ポイズ)
1	a-BPDA	1000			PSI	420	9.0	605.3	721	DABA	152	BAPP	152	1394		0.23	40.5	21
2	a-BPDA	150			PSI	370	7.6	77.7	105	DABA	22.5	BAPP	22.5	186		0.28	41	40
3	a-BPDA	150			PSI	630	14.6	132.3	105	DABA	22.5	BAPP	22.5	264		0.28	41	40
4	a-BPDA	150			PSI	430	9.2	90.3	105	DABA	22.5	BAPP	22.5	204		0.26	41	40
5	a-BPDA	150			PSI	420	9.0	78.1	93	DABA	22.5	DADE	34.5	183		0.26	41	40
6	a-BPDA	150			PSI	420	9.0	81.9	98	DABA	22.5	TPEQ	30.0	191		0.26	41	40
7	a-BPDA	150			PSI	480	10.6	100.8	105	MBAA	45.0			219		0.25	41	50
8	a-BPDA	150			PSI	800	19.2	115.2	72	MBAA	27.0	BAPP	51.0	263		0.26	41	30
9	a-BPDA	150			PSI	440	9.5	105.6	120	MBAA	22.5	BAPP	7.5	221		0.28	41	30
10	ETDA	150			PSI	495	11.0	104.0	105	MBAA	22.5	BAPP	22.5	231		0.31	41	60
11	DSDA	150			PSI	480	10.6	100.8	105	MBAA	22.5	BAPP	22.5	237		0.29	41	50
12	a-BPDA	150			PSI	420	9.0	88.2	105	HAB	15.0	BAPP	30.0	205		0.20	41	30
13	ETDA	150			PSI	480	10.6	100.8	105	HAB	15.0	BAPP	30.0	227		0.17	41	30
14	DSDA	150			PSI	480	10.6	100.8	105	HAB	15.0	BAPP	30.0	237		0.22	41	30
15	6FDA	150			PSI	450	9.8	94.5	105	HAB	15.0	BAPP	30.0	247		0.21	41	30
16	a-BPDA	150			PSI	450	9.8	94.5	105	MBAA	11.3	BAPP	33.7	216		0.30	41	50
17	a-BPDA	120	BTDA	30	PSI	480	10.6	100.8	105	MBAA	22.5	BAPP	22.5	226		0.25	41	30
18	a-BPDA	120	PMDA	30	PSI	480	10.6	100.8	105	MBAA	22.5	BAPP	22.5	222		0.26	41	30
19	a-BPDA	150			PSI	430	9.2	90.3	105	MBHA	22.5	BAPP	22.5	206		0.25	41	30
20	a-BPDA	150			PSI	430	9.2	90.3	105	FF	22.5	BAPP	22.5	211		0.26	41	30
21	a-BPDA	460			PSI	380	7.9	239.4	315	MBAA	67.5	BAPP	67.5	365	41	0.24	50	80
22	a-BPDA	150			PSI	380	7.9	79.8	105	MBAA	22.5	BAPP	22.5	224	25	0.30	35	10
23	a-BPDA	150			PSI	480	10.6	100.8	105			BAPP	45.0	227		0.23	41	30

【0064】 20 【表2】

表2

実施例	ポリイミドシロキサン反応液	添加量 (g)	エポキシ	添加量 (g)	硫酸バリウム	添加量 (g)	半田耐熱性	銅箔変色性	屈曲性	銅箔密着性	ポリイミドフィルム密着性
1	参考例1	100	157S-70	7.2	B-30	20	○	○	○	100	100
2	参考例1	100	157S-70	7.2	B-30	5	△	○	○	100	100
3	参考例2	100	157S-70	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100
4	参考例3	100	157S-70	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100
5	参考例4	100	157S-70	8.2	B-54	20	○	○	○	100	100
6	参考例4	100	157S-70	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100
7	参考例4	100	1032H60	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100
8	参考例4	100	157S-70	8.2	B-30	29	○	○	○	100	100
9	参考例4	100	157S-70	8.2	B-30	40	○	○	△	100	100
10	参考例4	100	157S-70	16.4	B-30	15	○	○	○	100	100
11	参考例4	100	157S-70	6.1	B-30	20	○	○	○	100	100
12	参考例4	100	180S-75	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100
13	参考例5	100	157S-70	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100
14	参考例6	100	157S-70	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100
15	参考例7	100	157S-70	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100

【0065】 【表3】

21　　22

表３

実施例	ポリイミドシロキサン反応液	添加量(g)	エポキシ	添加量(g)	硫酸バリウム	添加量(g)	半田耐熱性	銅箔変色性	屈曲性	銅箔密着性	ポリイミドフィルム密着性
16	参考例8	100	180S-75	9.2	B-30	20	○	○	○	100	100
17	参考例8	100	1032H60	9.2	B-30	20	○	○	○	100	100
18	参考例8	100	157S-70	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100
19	参考例9	100	1032H60	9.2	B-30	20	○	○	○	100	100
20	参考例10	100	157S-70	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100
21	参考例10	100	157S-70	8.2	B-30	6	○	○	○	100	100
22	参考例11	100	157S-70	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100
23	参考例12	100	157S-70	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100
24	参考例13	100	1032H60	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100
25	参考例14	100	157S-70	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100
26	参考例15	100	157S-70	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100
27	参考例16	100	157S-70	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100
28	参考例17	100	157S-70	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100
29	参考例18	100	157S-70	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100
30	参考例19	100	157S-70	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100
31	参考例20	100	157S-70	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100
32	参考例21	100	157S-70	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100
33	参考例22	100	157S-70	8.2	B-30	20	○	○	○	100	100

【００６６】　　20　【表４】

表４

比較例	ポリイミドシロキサン反応液	添加量(g)	エポキシ	添加量(g)	硫酸バリウム	添加量(g)	半田耐熱性	銅箔変色性	屈曲性	銅箔密着性	ポリイミドフィルム密着性
1	参考例1	100	157S-70	7.2	なし	−	×	×	○	100	100
2	参考例2	100	157S-70	9.2	なし	−	○	×	○	100	100
3	参考例3	100	157S-70	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
4	参考例4	100	157S-70	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
5	参考例4	100	157S-70	16.4	なし	−	○	×	○	100	100
6	参考例4	100	1032H60	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
7	参考例4	100	1032H60	16.4	なし	−	○	×	○	100	100
8	参考例4	100	180S-75	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
9	参考例5	100	157S-70	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
10	参考例6	100	157S-70	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
11	参考例7	100	157S-70	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
12	参考例8	100	157S-70	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
13	参考例8	100	1032H60	8.2	なし	−	○	×	○	100	100

【００６７】　　【表５】

表５

比較例	ポリイミドシロキサン反応液	添加量(g)	エポキシ	添加量(g)	硫酸バリウム	添加量(g)	半田耐熱性	銅箔変色性	屈曲性	銅箔密着性	ポリイミドフィルム密着性
14	参考例9	100	157S-70	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
15	参考例10	100	157S-70	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
16	参考例11	100	157S-70	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
17	参考例12	100	157S-70	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
18	参考例13	100	157S-70	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
19	参考例14	100	157S-70	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
20	参考例15	100	157S-70	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
21	参考例16	100	157S-70	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
22	参考例17	100	157S-70	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
23	参考例18	100	157S-70	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
24	参考例19	100	157S-70	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
25	参考例20	100	157S-70	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
26	参考例21	100	157S-70	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
27	参考例22	100	157S-70	8.2	なし	−	○	×	○	100	100
28	参考例23	100	157S-70	8.2	なし	−	×	×	○	100	100

【００６８】

【表６】

表６

参考例	テトラカルボン酸成分 種類	(ミリモル)	種類	(ミリモル)	ジアミン成分 [H_2N-R_2-NH_2] 種類	アミノ当量	[n]	(g)	(ミリモル)	ジアミン成分 [H_2N-R_3-NH_2] 種類	(ミリモル)	ジアミン成分 [H_2N-R_4-NH_2] 種類	(ミリモル)	溶媒 TG (g)	NMP (g)	ポリイミドシロキサン反応液 ηinh	ポリマー濃度 (wt%)	溶液粘度 (ポイズ)
24	s-BPDA	100			PSI	450	9.8	45.0	50	DABA	15	BAPP	35	204		0.25	30	30
25	s-BPDA	150			PSI	450	9.8	94.5	105	DABA	22.5	BAPP	22.5	135		0.22	52	80
26	s-BPDA	150			PSI	450	9.8	108.0	120	DABA	22.5	BAPP	7.5	230		0.21	40	30
27	s-BPDA	150			PSI	450	9.8	60.8	67.5	MBAA	30	BAPP	52.5	194		0.25	40	50
28	s-BPDA	150			PSI	450	9.8	108.0	120	MBAA	22.5	BAPP	7.5	144		0.22	52	40
29	s-BPDA	150			PSI	500	11.1	120.0	120	MBAA	30			233		0.22	40	20
30	s-BPDA	150			PSI	450	9.8	121.5	135	MBAA	15			152		0.20	52	40
31	s-BPDA	150			PSI	450	9.8	128.3	142.5	MBAA	7.5			254		0.21	40	20

【００６９】

30 【表７】

表７

実施例	ポリイミドシロキサン反応液	添加量(g)	エポキシ	添加量(g)	硫酸バリウム	添加量(g)	半田耐熱性	銅箔変色性	屈曲性	銅箔密着性	ポリイミドフィルム密着性
34	参考例24	100	157S-70	7.5	B-30	12	○	○	○	100	100
35	参考例25	100	1032H60	10.4	B-30	31	○	○	○	100	100
36	参考例26	100	157S-70	10	B-30	20	○	○	○	100	100
37	参考例27	100	157S-70	2	B-30	24	○	○	○	100	100
38	参考例27	100	157S-70	10	B-30	20	○	○	○	100	100
39	参考例28	100	1032H60	10.4	B-30	36	○	○	○	100	100
40	参考例29	100	157S-70	2	B-30	25	○	○	○	100	100
41	参考例29	100	157S-70	10	B-30	28	○	○	○	100	100
42	参考例30	100	1032H60	13	B-30	20	○	○	○	100	100
43	参考例31	100	157S-70	6	B-30	26	○	○	○	100	100

【００７０】

【表８】

25　　26

表8

比較例	ポリイミドシロキサン反応液	添加量(g)	エポキシ	添加量(g)	硫酸バリウム	添加量(g)	半田耐熱性	銅箔変色性	屈曲性	銅箔密着性	ポリイミドフィルム密着性
29	参考例24	100	157S-70	7.5	なし	−	○	×	○	100	100
30	参考例25	100	1032H60	10.4	なし	−	○	×	○	100	100
31	参考例26	100	157S-70	10	なし	−	○	×	○	100	100
32	参考例27	100	157S-70	2	なし	−	○	×	○	100	100
33	参考例27	100	157S-70	10	なし	−	○	×	○	100	100
34	参考例28	100	1032H60	10.4	なし	−	○	×	○	100	100
35	参考例29	100	157S-70	2	なし	−	○	×	○	100	100
36	参考例29	100	157S-70	10	なし	−	○	×	○	100	100
37	参考例30	100	1032H60	13	なし	−	○	×	○	100	100
38	参考例31	100	157S-70	6	なし	−	○	×	○	100	100

【００７１】

【発明の効果】この発明の可溶性のポリイミドシロキサン、エポキシ樹脂、及び硫酸バリウムを含有するポリイミドシロキサン組成物は、耐熱性、密着性、耐薬品性（特に耐ハンダフラックス性、耐スズメッキ液性）及び貯蔵安定性に優れている。

【００７２】この発明のポリイミドシロキサン組成物を加熱してなる硬化物は、優れた耐屈曲性、耐熱性（例えば半田耐熱性）を有すると共に、銅やポリイミドフィルム等の基材への密着性が優れ、シランカップリング剤などの密着促進剤で予め基板の前処理を行うことなく優れた保護膜として形成することができる

フロントページの続き

(72)発明者　山本　茂
千葉県市原市五井南海岸８番の１　宇部興産株式会社高分子究所内